

聚偏氟乙烯添加剂提高 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池性能*

羊美丽 邹丽 程佳杰 王佳明 江钰帆
郝会颖 邢杰 刘昊 樊振军 董敬敬†

(中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083)

(2023年4月19日收到; 2023年6月14日收到修改稿)

全无机 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池因其优良的特性而受到广泛关注, 但是钙钛矿层具有带隙宽、结晶性较差、表面缺陷较多和水分稳定性差等缺点, 严重制约了全无机 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池性能的提高和商业化发展. 本文以无空穴传输层的碳基 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池作为控制组, 在 PbBr₂ 前驱液中引入具有丰富疏水 F 离子的聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 作为添加剂, 调节 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜的生长过程, 改善晶体结构和薄膜形态, 降低缺陷密度及非辐射复合几率. 结果表明, PVDF 处理后钙钛矿器件的光伏性能得到了显著改善, 光电转换效率提高至 8.17%. 并且在无封装条件下保存 1400 h 后, 光电转换效率仍可保持 90% 以上. 这表明适量添加 PVDF 可以有效提高 CsPbBr₃ 薄膜质量及器件性能. 本工作对进一步拓展 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池的优化设计思路具有重要意义.

关键词: CsPbBr₃, 聚偏氟乙烯, 添加剂, 钙钛矿太阳能电池

PACS: 81.05.-t, 81.15.-z, 84.60.Jt

DOI: 10.7498/aps.72.20230636

1 引言

在众多新能源中, 太阳能被认为是一种清洁、安全、取之不尽、用之不竭的理想可再生能源, 因此光伏发电技术成为了备受关注的研究领域. 由于钙钛矿薄膜具有高吸收系数、低激子结合能和长载流子扩散长度等优异的光电特性, 使得钙钛矿太阳能电池成为关注焦点^[1-5]. 最近十几年间, 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 的光电转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 从 2009 年的 3.8% 迅速增长到 25.8%^[6,7]. 但是, 有机-无机杂化钙钛矿材料存在热稳定性低、湿度稳定性差等问题而极易分解, 导致器件性能下降. 相比较而言,

全无机钙钛矿材料 (CsPbX₃) 通过用无机阳离子 (Cs⁺) 取代有机阳离子 (MA⁺/FA⁺) 表现出更好的力学性能和水分稳定性^[8,9]. 其中全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 材料表现出最优的稳定性, 可以在空气中直接制备, 这有利于实现钙钛矿太阳能电池的市场化应用^[10]. 2015 年, CsPbBr₃ 首次被应用于太阳能电池的光吸收层, 虽然 PCE 仅有 5.95%, 但是所制备的钙钛矿太阳能电池器件在恶劣条件下仍然具有优异的水、氧和热稳定性^[11]; 2016 年, Su 等^[12] 放弃了用昂贵的 Spiro-OMeTAD 作为空穴传输层 (HTL)、贵金属 Au/Ag 作为电极, 设计了碳基 CsPbBr₃-PSCs, 获得了 6.7% 的 PCE; Duan 等^[13] 于 2018 年创造性地采用了一种多步旋涂法来改善 CsPbBr₃ 薄膜的晶体质量和形貌, 获得了 9.72%

* 国家自然科学基金 (批准号: 11404293) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2652019121) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jjdong@cugb.edu.cn

的认证效率;近年来,研究者通过掺杂工艺、界面修饰等方式进一步提高 CsPbBr₃-PSCs 的 PCE 至 10% 以上 [14,15]. 虽然 CsPbBr₃-PSCs 的性能已经有了较大的提升,但由于 CsPbBr₃ 材料带隙较宽,载流子复合严重,器件性能仍不理想,现阶段 CsPbBr₃ 薄膜的高质量可控制备仍存在很大的提升空间. 目前,添加剂工程 [16] 和界面工程 [17] 是钝化钙钛矿薄膜缺陷的主要方式,其中添加剂工程通过向前驱体溶液中引入钝化物质来控制结晶过程和钝化缺陷,具有操作简单、效果显著等优点 [18]. 在实现缺陷钝化的过程中,钝化剂分子的官能团可以通过与 CsPbBr₃ 薄膜中不饱和悬挂键形成配位键来钝化缺陷,从而延长载流子寿命,提高器件效率. 同时,还可以通过引入大分子或长链结构的化合物提高 CsPbBr₃ 薄膜的疏水性,从而提高器件的稳定性 [19,20].

聚合物是钙钛矿太阳能电池中最有效的添加剂之一,可在钙钛矿层中通过引入聚合物添加剂来改善钙钛矿薄膜的形貌,从而提高薄膜质量. 据文献 [21] 报道,聚合物添加剂可与钙钛矿薄膜形成氢键或含有与铅离子相互作用的供电子基团,还可以通过钙钛矿薄膜的强相互作用及疏水性来提高器件的稳定性. Chang 等 [22] 通过在钙钛矿前驱体溶液中加入聚乙二醇 (PEG), 来调整钙钛矿层的形态,使 PCE 从 10.58% 提高到 13.2%. Qi 等 [23] 使用聚三羟基丁酸酯 (PHB) 降低钙钛矿薄膜表面缺陷态密度,获得了 20.2% 的 PCE. Bi 等 [24] 使用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 来控制钙钛矿的成核和晶体生长,获得了 21.6% 的器件效率,认证 PCE 为 21.02%.

聚四氟乙烯 (PVDF) 价格低廉、含有疏水氟离子且具有长柔性聚合物链. 已经被用在无空穴传输层的碳基 MAPbI₃ 钙钛矿太阳能电池中, PVDF 作为添加剂有效地提高了钙钛矿薄膜的结晶质量,降低薄膜的缺陷态密度,进而有效提高了器件的 PCE、热稳定性和环境稳定性 [25]. PVDF 作为添加剂还被应用于 (Cs_{0.05}FA_{0.95}PbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15} 钙钛矿太阳能电池中, PVDF 作为生长模板优化了钙钛矿薄膜的生长,改善了晶体结晶度和薄膜形态,从而获得高性能和高稳定性的器件 [26]. 根据以上情况,本文以不含空穴传输层的碳基全无机 CsPbBr₃ 钙钛矿电池作为研究对象,以 PVDF 作为添加剂引入 PbBr₂ 前驱体溶液中,采用多步旋

涂法制备 CsPbBr₃ 钙钛矿吸收层 [27,28], 以钙钛矿薄膜结晶度及形貌. 将优化后的 CsPbBr₃ 薄膜用于结构为 FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/CsPbBr₃/Carbon 的电池中,最终获得 8.26 mA/cm² 的短路电流密度,钙钛矿太阳能电池器件的效率从 6.81% 提高到 8.17%,且稳定性优良.

2 实验部分

本文制备的全无机钙钛矿太阳能电池以二氧化钛 (TiO₂) 为电子传输层,兼具空穴传输能力的碳 (Carbon) 为背电极,以溴化铅 (PbBr₂) 和溴化铯 (CsBr) 作为钙钛矿层的基本材料. 除了配制钙钛矿吸收层溶液时在氮气手套箱内操作之外,所有操作均在空气中完成. 通过控制 PVDF 的掺入量来探究引入 PVDF 对 CsPbBr₃ PSCs 性能的影响.

2.1 实验材料与试剂

FTO 导电玻璃刻蚀片、FTO 清洗液、TiO₂ 浆料 (30NR-D) 购于辽宁优选新能源科技有限公司; 钛酸异丙酯 (95%)、异丙醇 (IPA, 99.5%)、N, N-二甲基甲酰胺 (DMF, 99.8%)、乙醇 (99.5%)、甲醇 (99.8%) 购于阿拉丁; 聚偏氟乙烯 (PVDF)、溴化铅 (PbBr₂, ≥ 99.9%)、溴化铯 (CsBr, ≥ 99.9%) 购于西安宝莱特光电科技有限公司; 低温碳浆 (方阻 < 30 Ω) 购于北京华敏新材料科技有限公司. 所有原材料和试剂均直接使用,未进一步提纯.

2.2 器件的制备

本文中所有钙钛矿太阳能电池的衬底均为氟掺杂氧化锡导电玻璃刻蚀片 (FTO), 在使用前需要对 FTO 衬底使用 FTO 清洗液、异丙醇、乙醇、去离子水和异丙醇在超声仪器中分别清洗 15 min, 取出充分干燥后放入等离子清洗机中,以 40 W 功率处理 5 min 后取出待用.

制备 TiO₂ 致密层. 在通风橱中将无水乙醇、浓盐酸、钛酸异丙酯按 1 mL:8 μL:40 μL 的体积比在搅拌状态下依次加入试剂瓶中,将混合溶液置于磁力搅拌器上充分搅拌,以 3000 rad/min (30 s) 的条件将所制备的溶液旋涂于 FTO 衬底上,并进行退火和高温烧结:先在 150 °C 下退火 15 min,然后在 500 °C 的马弗炉中保温 30 min;将冷却后的衬底浸泡在配制好的 40 mM TiCl₄ 水溶液中,

并在 70 °C 烘箱中保温 30 min, 再用去离子水清洗掉衬底上多余的 TiCl_4 水溶液, 最后再次放入 500 °C 马弗炉中保温 30 min, 室温冷却后在 FTO 衬底上获得 TiO_2 致密层 (c- TiO_2).

制备 TiO_2 介孔层. 将 TiO_2 浆料和乙醇按质量比 1:4 进行配制, 混合溶液需要在常温下连续搅拌 6 h 以上. 混合均匀的溶液以 5000 rad/min 的条件在致密层上旋涂 30 s, 并进行退火和高温烧结: 将衬底放入 80 °C 烘箱热处理 40 min 后转入 500 °C 马弗炉中保温 30 min. 冷却到后的衬底浸泡在配制好的 20 mM TiCl_4 水溶液中, 在 70 °C 烘箱中保温 30 min 后清洗掉多余的 TiCl_4 水溶液, 最后将衬底放入 500 °C 马弗炉中保温 30 min, 室温冷却后得到 TiO_2 介孔层 (m- TiO_2).

制备钙钛矿吸收层. 分别配制 1 mol/L 和 0.07 mol/L 的 PbBr_2 及 CsBr 溶液, 溶剂分别为 N, N 二甲基甲酰胺 (DMF) 和甲醇 (MT). 吸收层采用多步旋涂法制备: 首先将 FTO/c- TiO_2 /m- TiO_2 衬底在热板上以一定温度预热, 将 PbBr_2 溶液滴加在衬底上, 以 2000 rad/min 的条件旋涂 30 s, 然后在 90 °C 热板上退火 30 min 获得 PbBr_2 层; 在衬底上滴加 CsBr 溶液, 以 2000 rad/min 的条件旋涂 30 s, 然后在 250 °C 热板上退火 5 min 以去除残留的溶剂, 在此基础上旋涂 5 次 CsBr 溶液并退火, 即可获得亮黄色的 CsPbBr_3 钙钛矿层.

制备背电极. 在衬底上采用丝网印刷的方法刮涂碳电极, 控制碳电极的面积为 0.1 cm^2 , 将刮涂后的衬底放置于 100 °C 热板下退火 20 min, 完成碳背电极的制备, 最终获得 FTO/c- TiO_2 /m- TiO_2 / CsPbBr_3 /Carbon 结构的钙钛矿太阳能电池器件, 每个电池的活性面积为 0.1 cm^2 . CsPbBr_3 薄膜的制备工艺如图 1(a) 所示.

2.3 测试与表征

利用太阳模拟系统 (Keithley 2400, Zolix) 和电池测试模拟系统在标准太阳光辐射下 (光照强度 AM 1.5G, $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$), 测量了短路电流密度和开路电压曲线, 即 $J-V$ 曲线, 以此测试器件的光伏性能. 通过 X 射线衍射技术 (X-ray diffraction, XRD, D8fucox, 中国科学院理化技术研究所) 和原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM, 中国地质大学 (北京)) 对钙钛矿薄膜表征. 使用傅里叶变换红外 (Fourier transform infrared, FTIR, TENSOR 27, 中国地质大学 (北京)) 光谱仪测试添加剂 PVDF 的存在情况. 使用接触角测量仪 (Powereach, 中国地质大学 (北京)) 判断薄膜的疏水性. 通过 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250Xi, 中国科学院理化技术研究所) 分析薄膜的元素组成及分子结构的变化. 光学现象用紫外-可见吸收光谱 (ultraviolet-visible spectroscopy, UV-vis, Cary 7000, 中国科学院理化技术研究所) 进一步分析钙钛矿薄膜的吸光度. 光致发光 (photoluminescence, PL, 中国地质大学 (北京)) 表征薄膜发光强度.

3 结果与讨论

钙钛矿吸收层的质量好坏直接决定器件的性能. 研究表明, PVDF 的引入可以通过调控有机-无机杂化钙钛矿晶体生长过程, 有效提高其结晶质量, 进而提升器件性能^[26]. 但目前 PVDF 在 CsPbBr_3 钙钛矿薄膜及器件中的应用尚未有报道. 为了探究 PVDF 对全无机 CsPbBr_3 钙钛矿薄膜晶体生长的调控规律, 将 PVDF 引入 PbBr_2 前驱体溶液中, 探究其对 CsPbBr_3 薄膜及器件性能产生的影响.

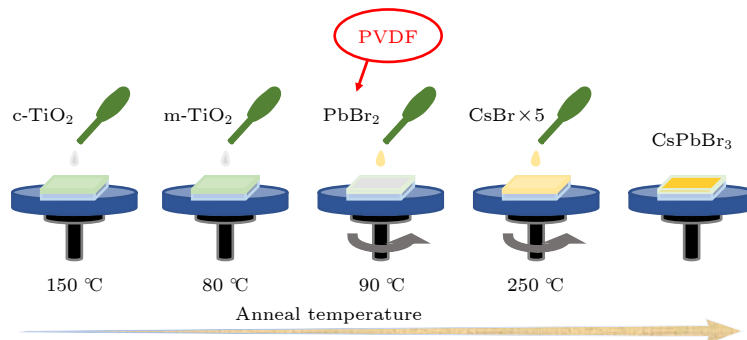


图 1 CsPbBr_3 薄膜的制备工艺图

Fig. 1. Fabrication process of CsPbBr_3 film.

3.1 添加剂 PVDF 对 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜物相及形貌的影响

为探究 PVDF 不同添加量对 CsPbBr₃ 薄膜的生长及器件性能的影响规律, 分别将 0, 0.3, 0.5, 1.0 mg PVDF 加入 1 mL PbBr₂ (DMF) 前驱体溶液中, CsPbBr₃ 薄膜的其他工艺参数均按实验部分钙钛矿吸收层的制备流程进行.

在多步旋涂工艺制备 CsPbBr₃ 薄膜的过程中, 首先制备出的 PbBr₂ 薄膜成为了 CsPbBr₃ 的成核中心和晶体生长骨架^[29]. 因此, PbBr₂ 层的质量将在一定程度上决定 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜的最终质量. 为观察添加剂 PVDF 处理前后 PbBr₂ 薄膜的形貌演变, 引入 SEM 来表征 PbBr₂ 薄膜的表面形

貌, 结果如图 2 所示, 图 2(a)—(d) 分别为不同浓度 PVDF 处理的 PbBr₂ 薄膜的 SEM 图谱. 可以看出, 用添加剂 PVDF 处理的 PbBr₂ 薄膜具有明显的多层、多孔结构. 由于 PVDF 具有较长的柔性聚合物链, 有利于 PbBr₂ 溶液在衬底上的铺展^[30], 促进异相成核, 产生大量 PbBr₂ 晶核, 在溶剂完全挥发后生长成具有疏松多孔状结构的 PbBr₂ 薄膜.

为了进一步证明 PbBr₂ 薄膜对 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜形貌的影响, 使用 SEM 表征 CsPbBr₃ 薄膜的表面形貌. 结果如图 3 所示, 图 3(a)—(d) 分别为不同浓度 PVDF 处理的 CsPbBr₃ 薄膜的 SEM 照片. 可以看出, 与未经处理的 CsPbBr₃ 薄膜相比,

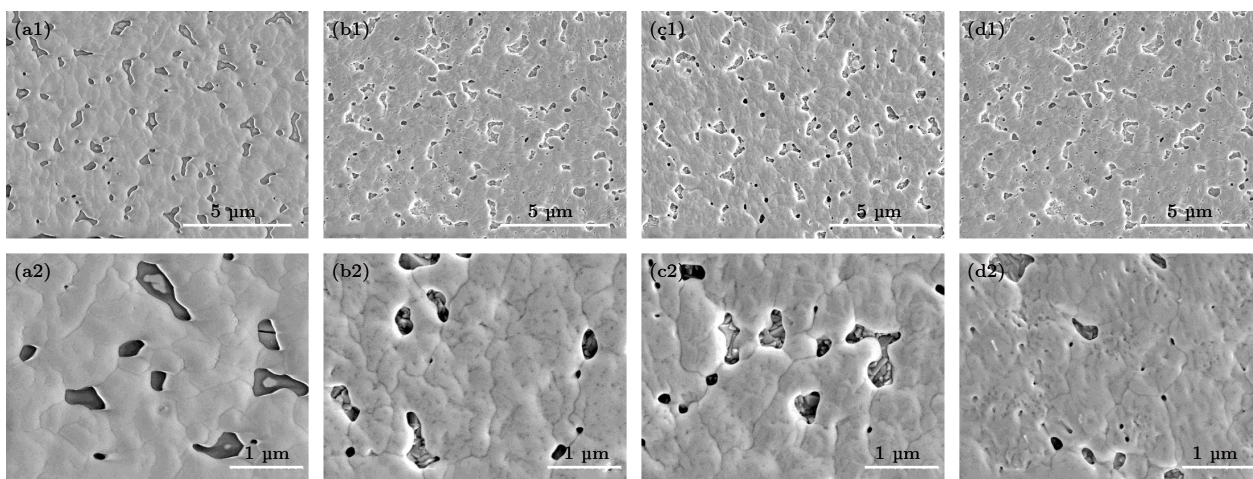


图 2 不同浓度 PVDF 处理的 PbBr₂ 薄膜的 SEM 图像 (a) 0 mg/mL; (b) 0.3 mg/mL; (c) 0.5 mg/mL; (d) 1.0 mg/mL

Fig. 2. SEM images of PbBr₂ films treated with different PVDF concentration: (a) 0 mg/mL; (b) 0.3 mg/mL; (c) 0.5 mg/mL; (d) 1.0 mg/mL.

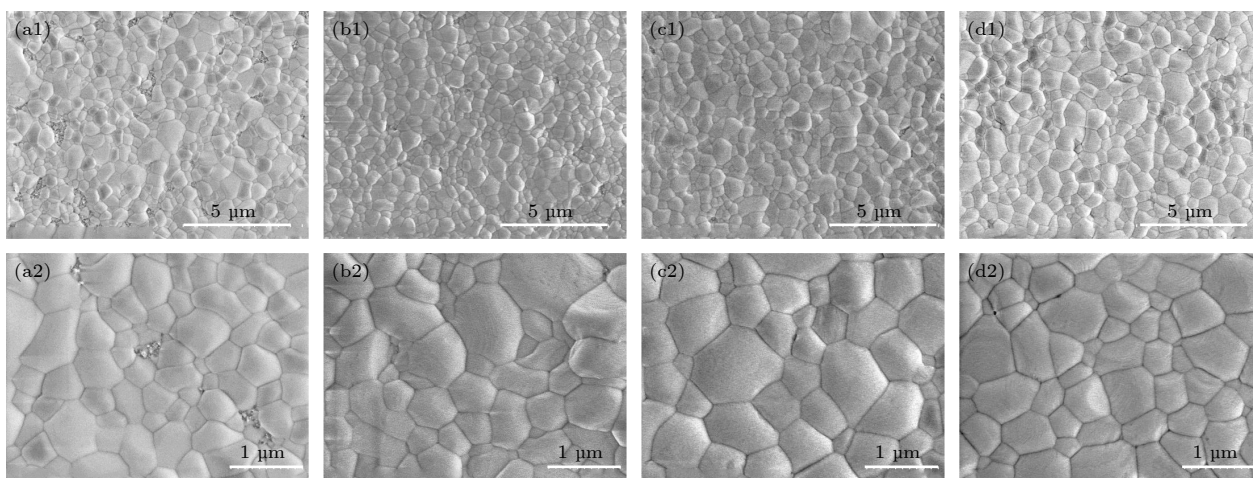


图 3 不同浓度 PVDF 处理的 CsPbBr₃ 薄膜的 SEM 图像 (a) 0 mg/mL; (b) 0.3 mg/mL; (c) 0.5 mg/mL; (d) 1.0 mg/mL

Fig. 3. SEM images of CsPbBr₃ films treated with different PVDF concentration: (a) 0 mg/mL; (b) 0.3 mg/mL; (c) 0.5 mg/mL; (d) 1.0 mg/mL.

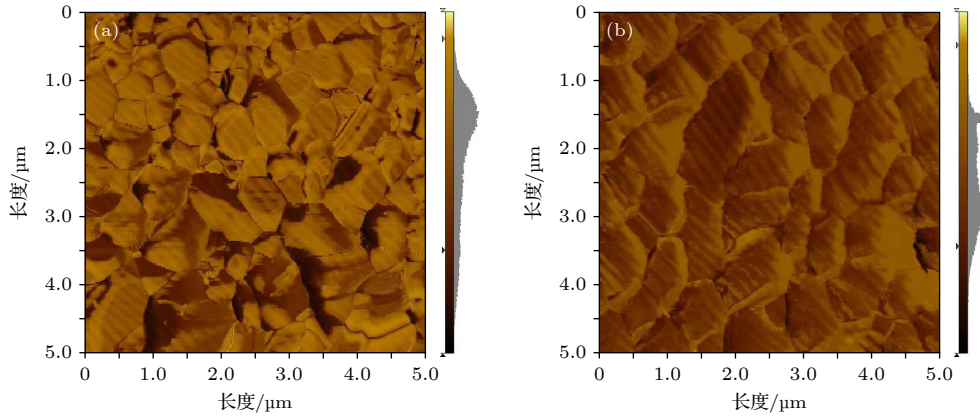

 图 4 PVDF 处理前后 CsPbBr₃ 薄膜的 AFM 图像 (a) 控制组; (b) 0.5 mg/mL PVDF

 Fig. 4. AFM images of CsPbBr₃ films before and after PVDF treatment: (a) Control; (b) 0.5 mg/mL PVDF.

PVDF 处理后的 CsPbBr₃ 薄膜衬底覆盖完全, 表面光滑平整, 没有明显的孔隙, 且具有更小的晶界, 更大、更均匀的晶粒, 其中, 0.5 mg/mL PVDF 处理的 CsPbBr₃ 薄膜的晶粒尺寸最大. 未经 PVDF 处理的 CsPbBr₃ 薄膜呈现出大量孔隙, 且晶界较大、表面不平整、衬底覆盖率低, 这将会增大 CsPbBr₃ 薄膜缺陷态密度, 引起严重的非辐射复合和漏电现象, 进而导致器件短路电流密度降低. 因此, 分析认为适量添加 PVDF 可以改善 CsPbBr₃ 薄膜的表面形貌, 减少晶界和孔隙结构, 减小陷阱态密度, 进而降低非辐射复合, 促进薄膜的光捕获能力以及电荷传输能力, 进而提高器件的性能^[31].

为进一步观察 CsPbBr₃ 薄膜的形貌演变, 对有无 PVDF 处理的 CsPbBr₃ 薄膜进行 AFM 测试, 结果如图 4 所示. 经过 PVDF 处理的 CsPbBr₃ 薄膜非常致密且均匀, 晶粒尺寸有明显的增大、没有明显的针孔, 且表面变得非常平整. 显然结果和前文分析一致.

为了进一步表征晶体的生长质量, 对有无添加剂 PVDF 处理 CsPbBr₃ 薄膜进行 XRD 测试, 如图 5 所示. 记号 #, * 和 & 分别代表 PDF#54-0752 CsPbBr₃, PDF#54-0753 CsPb₂Br₅ 和 PDF#54-0750 Cs₄PbBr₆ 的衍射峰. XRD 图谱在 15.18°, 21.55°, 30.64°, 34.37° 和 37.76° 处的衍射峰分别对应于 CsPbBr₃ 晶体的 (100), (110), (200), (210) 和 (211) 晶面, 且同时对应的晶面间距分别为 5.83, 4.12, 2.91, 2.61 和 2.38 Å (1 Å = 10⁻¹⁰ m). 从图 5 可得, 控制组和不同浓度 PVDF 处理的 CsPbBr₃ 薄膜具有相同的衍射峰, 表明添加剂 PVDF 的处理不会改变 CsPbBr₃ 薄膜的晶体结构; 随着 PVDF

的添加量的增大, CsPb₂Br₅ 晶体位于 11.65° 处的衍射峰被抑制, 位于 21.55° 处的衍射峰增强, 说明经过 PVDF 处理后 CsPbBr₃ 薄膜的晶体结构沿着 (110) 晶向择优生长, CsPb₂Br₅ 被有效抑制, 且使用 0.5 mg/mL PVDF 处理得到的 CsPbBr₃ 薄膜结晶质量最优.

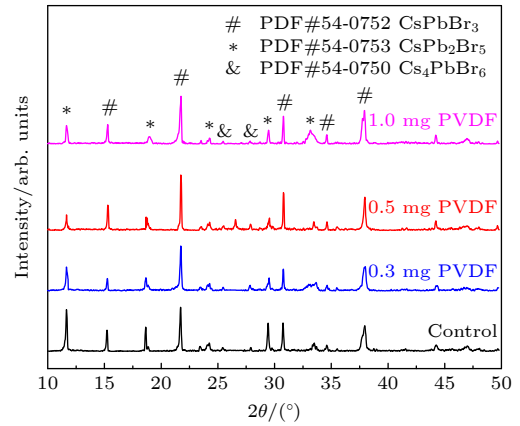

 图 5 PVDF 不同添加量所制备的 CsPbBr₃ 薄膜的 XRD 图谱

 Fig. 5. XRD patterns of CsPbBr₃ films prepared with different amounts of PVDF.

为进一步研究添加剂 PVDF 对 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜的作用机理, 对添加 PVDF 前后的 CsPbBr₃ 薄膜进行了 XPS 测试, 将不定形 C 1s 峰的结合能定在 284.8 eV 来确定其他峰的峰位, 结果如图 6 所示. 图 6(a) 为 PVDF 处理前后的 CsPbBr₃ 薄膜的 XPS 全谱图, PVDF 处理前后谱图中均出现了 Cs 3d, O 1s, C 1s, Pb 4f 以及 Br 3d 的峰. 此外, PVDF 处理后的 XPS 全谱图中还出现了 F 1s 的信号峰, 这意味着 PVDF 并没有在退火过程中完全

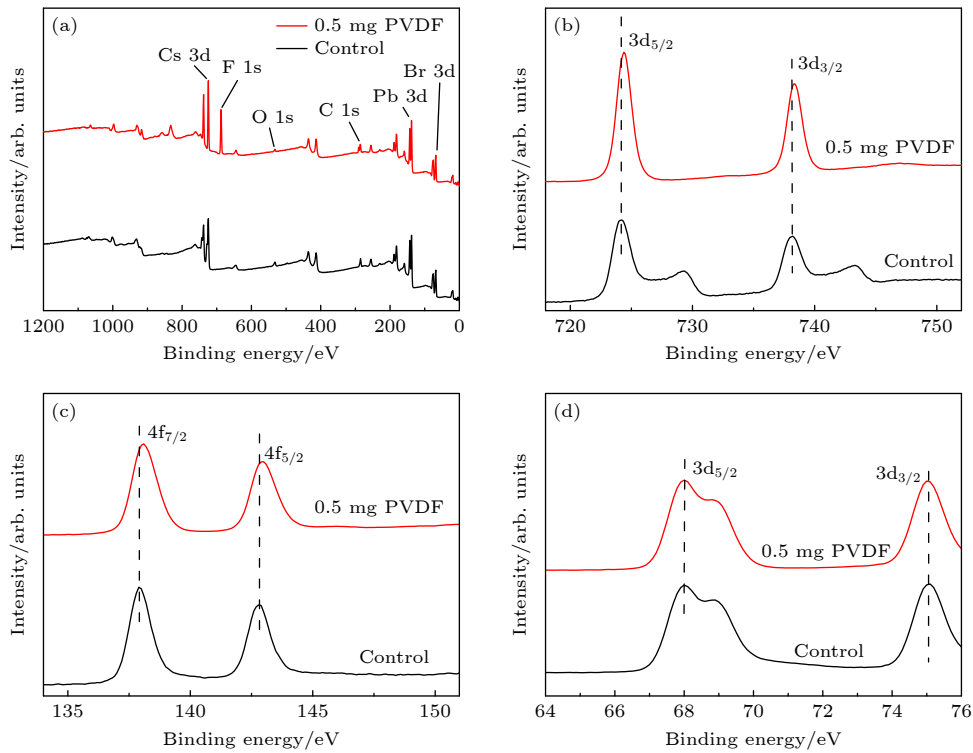


图 6 PVDF 不同添加量所制备的 CsPbBr₃ 薄膜 (a) XPS 全谱图; (b)–(d) 分别对应 Cs 3d, Pb 4f 及 Br 3d 的高分辨率 XPS 图谱
 Fig. 6. XPS spectra of CsPbBr₃ films prepared with different amounts of PVDF: (a) XPS full spectrum; (b)–(d) correspond to the high-resolution XPS spectra of Cs 3d, Pb 4f and Br 3d, respectively.

分解、蒸发, 依旧存在于 CsPbBr₃ 薄膜中. 图 6(b)–(d) 分别为 Cs 3d, Pb 4f 以及 Br 3d 峰的高分辨率 XPS 谱图, PVDF 处理后的 CsPbBr₃ 薄膜的 Cs 3d 和 Pb 4f 的峰位轻微的向更高结合能的方向发生蓝移, Cs 3d_{5/2} 的峰值位置从 724.2 eV 增加到 724.4 eV, Pb 4f_{7/2} 的峰值位置从 137.9 eV 增大到 138.1 eV, 而 Br 3d 的峰位基本没有偏移, 说明 PVDF 钝化了钙钛矿中游离的 Pb²⁺ 和 Cs⁺, 降低了钙钛矿层中的缺陷态密度^[32]. 据文献^[14] 报道, 钙钛矿晶体内部离子间相互作用的增强会导致形成能的增大, 进而影响材料稳定性及结晶动力学过程. F 离子比 Pb²⁺ 具有更强的电负性, 使得电子云密度重新排布, 钙钛矿晶体内部离子间相互作用更强, 从而影响了其结晶动力学过程, 优化了钙钛矿的形貌, 增强了其稳定性. 因此, 在使用 PVDF 对 CsPbBr₃ 薄膜进行处理后, PVDF 中的 F⁻ 与 Pb²⁺ 和 Cs⁺ 相结合, 钝化了 CsPbBr₃ 晶体中的缺陷, 获得了更加稳定的钙钛矿薄膜.

为了进一步证明 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜中 PVDF 的存在, 测试了 PVDF 处理前后 CsPbBr₃ 薄膜的傅里叶变换红外光谱, 其结果如图 7 所示. PVDF 处理后的 CsPbBr₃ 薄膜的 FTIR 光谱中, 波数为

1187 cm⁻¹ 处出现了 PVDF 的 C-F 伸缩振动特征峰, 表明 PVDF 被成功加入了 CsPbBr₃ 薄膜中, 与前文 XPS 的测试结果一致.

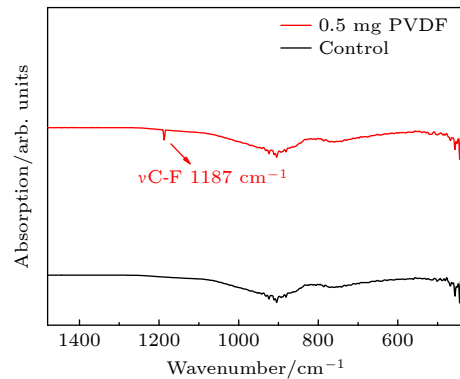


图 7 控制组和 0.5 mg PVDF 处理的 CsPbBr₃ 薄膜的 FTIR 光谱
 Fig. 7. FTIR spectra of control and 0.5 mg PVDF-treated perovskite films.

为了研究 PVDF 处理对 CsPbBr₃ 薄膜疏水性的影响, 对 PVDF 处理前后的 CsPbBr₃ 薄膜进行了水接触角测试, 结果如图 8 所示. PVDF 处理前后 CsPbBr₃ 薄膜的水接触角分别为 57.30° 和 66.31°, 显然 PVDF 处理使 CsPbBr₃ 薄膜疏水性提高, 主

要归功于大量的疏水 F⁻ 和 PVDF 长链的存在, 在钙钛矿薄膜表面形成较强的疏水层, 使其疏水性明显提高, 这有助于提高 CsPbBr₃ 薄膜及器件的水稳定性.

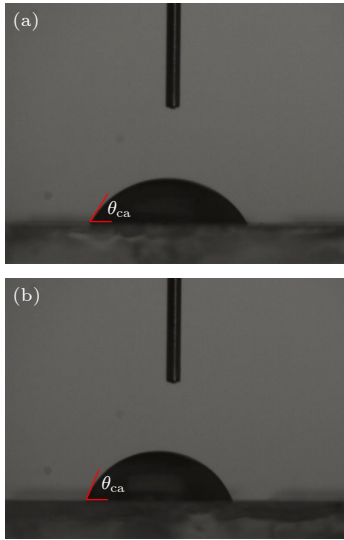


图 8 PVDF 处理前后 CsPbBr₃ 薄膜的水接触角 θ_{ca} (a) 控制组, $\theta_{ca} = 57.30^\circ$; (b) 0.5 mg PVDF, $\theta_{ca} = 66.31^\circ$

Fig. 8. Water contact angle θ_{ca} of CsPbBr₃ films before and after PVDF treatment: (a) Control, $\theta_{ca} = 57.30^\circ$; (b) 0.5 mg PVDF, $\theta_{ca} = 66.31^\circ$.

根据以上测试分析, 推测以 PVDF 作为添加剂制备 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜的生长过程及作用机理如图 9(a), (b) 所示. PVDF 具有较长的柔性聚合物链, 有利于钙钛矿前驱体溶液在衬底上的铺展, 据文献 [26] 报道, 在退火过程中随着溶剂的蒸

发, 由于 F⁻, H⁺ 与 Pb²⁺ 的离子键及氢键相互作用, PVDF 首先析出形成网络结构, 成为钙钛矿薄膜生长的模板, 如图 9(a), (b) 所示. 在退火过程中, PbBr₂ 在聚合物网络结构中析出形成成核中心, 从而控制 CsPbBr₃ 晶体的生长. 此外, PVDF 保留在钙钛矿薄膜的晶界和表面, 能够填充钙钛矿薄膜中的空位, 大大减少钙钛矿薄膜中的缺陷, 从而提高器件效率及稳定性. 同时, 由于大量的疏水 F⁻ 和 PVDF 长链的存在, 在钙钛矿表面形成较强的疏水层, 使 CsPbBr₃ 薄膜的疏水性明显提高.

3.2 添加剂 PVDF 对钙钛矿薄膜光学特性的影响

为深入研究 PVDF 的加入对钙钛矿薄膜光学性能的影响, 对 CsPbBr₃ 薄膜进行紫外可见吸收光谱测试, 如图 10(a) 所示. 可以看出, 这 4 个样品在 450—600 nm 的波长范围内表现出不同的吸收, PVDF 的加入可以在一定程度上改善 CsPbBr₃ 薄膜的吸光度, 这可以归因于 PVDF 的引入提高了 CsPbBr₃ 薄膜的相纯度和覆盖率, 而钙钛矿薄膜相纯度和覆盖率的提高有利于薄膜吸光度的提高. 其中, 加入 0.5 mg PVDF 的 CsPbBr₃ 薄膜吸光度提高最明显, 这与 XRD 结果相符.

通过稳态 PL 光谱表征了不同 PVDF 添加量对钙钛矿薄膜光致发光性能的影响. 用于稳态 PL 测试的样品是直接沉积在 FTO 基板上的 CsPbBr₃ 薄膜, 没有电子传输层 (ETL) 和空穴传输层 (HTL),

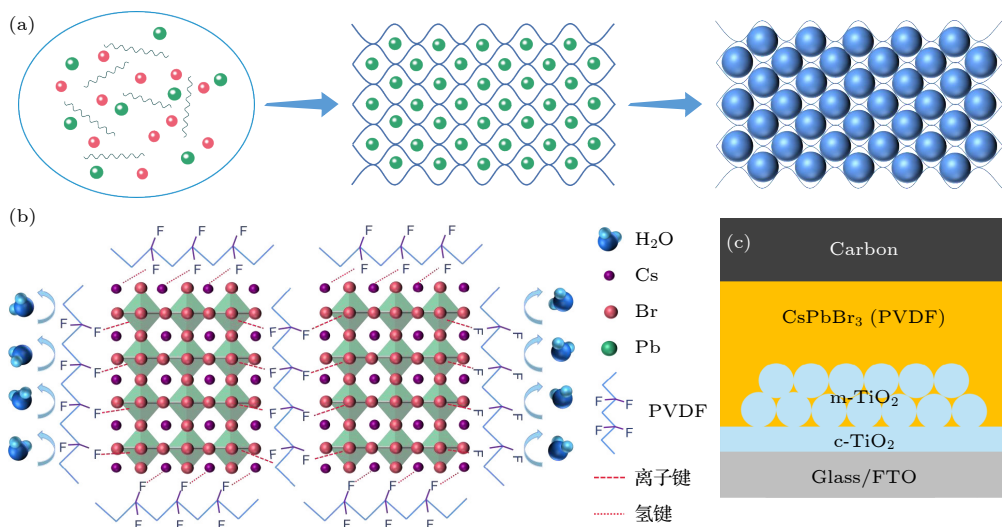


图 9 PVDF 制备 CsPbBr₃ 钙钛矿晶体 (a) 生长过程; (b) 作用机理; (c) 器件结构示意图

Fig. 9. CsPbBr₃ perovskite crystal prepared by PVDF: (a) Schematic growth process; (b) mechanism of action; (c) structural schematic of the device.

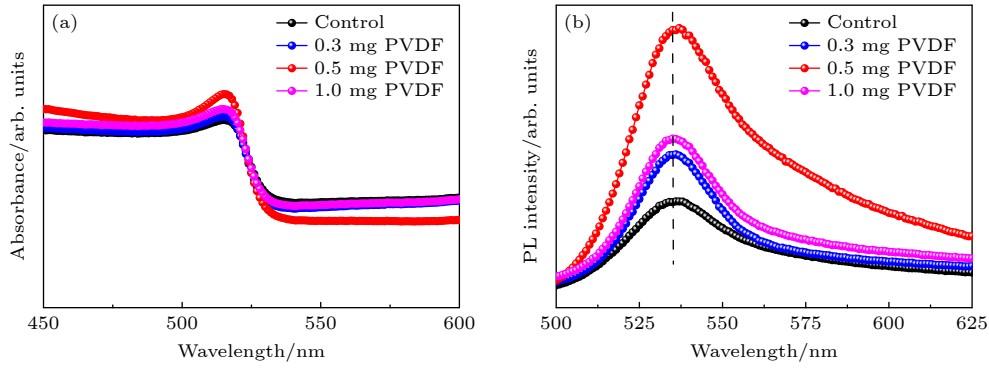

 图 10 PVDF 不同添加量所制备的 CsPbBr₃ 薄膜 (a) UV-vis 光谱图; (b) 稳态 PL 光谱图

 Fig. 10. CsPbBr₃ films prepared with different amounts of PVDF: (a) UV-vis spectra; (b) steady-state PL spectra.

因此 PL 峰强越高表明薄膜的非辐射复合越少^[33,34]. 图 10(b) 为不同浓度 PVDF 添加剂处理的 CsPbBr₃ 薄膜的稳态 PL 光谱, 与控制组的样品相比, PVDF 处理后的 CsPbBr₃ 薄膜的 PL 峰明显增强, 并且没有明显的偏移现象, 说明 CsPbBr₃ 薄膜中的非辐射复合减少. 非辐射复合的减少可归因于添加剂 PVDF 对 CsPbBr₃ 薄膜中的缺陷的钝化. 其中, 加入 0.5 mg/mL PVDF 的 CsPbBr₃ 薄膜表现出了最优异的光致发光性能, 说明 0.5 mg/mL PVDF 处理的 CsPbBr₃ 薄膜结晶质量最优, 与前文测试结果一致.

3.3 添加剂 PVDF 对钙钛矿太阳能电池性能的影响

利用不同浓度 PVDF 处理钙钛矿层, 制备了 FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/ CsPbBr₃/Carbon 结构的太阳能电池, 如图 9(c) 所示, 并对其进行了 J - V 曲线测试, 结果如图 11 所示, 具体光伏参数见表 1. 测试均在标准太阳光辐射下进行 (光照强度 AM 1.5 G, 100 mW/cm²), 测试范围均为 1.5 到 -0.5 V, 测试步长为 20 mV, 每个点间的延迟为 100 ms. 可以看出, 添加剂 PVDF 处理后器件的 J_{sc} 和 PCE 有显著的提升, 其中使用 0.5 mg/mL PVDF 处理的 CsPbBr₃-PSCs 获得了 8.17% 的最高 PCE, 且短路电流密度从未处理的 6.77 mA/cm² 提高到了 8.26 mA/cm². 分析认为, 添加 PVDF 促进 CsPbBr₃ 晶体的生长, 增大晶体尺寸, 晶界更少, 表面更光滑, 从而减小晶界和表面的缺陷态密度, 大大降低载流子迁移过程中的复合损失, 提升短路电流密度, 使得电池性能得到提升. 但是, 过量添加 PVDF 会导致 PVDF 残留在晶界处, 提供了更多的非辐

射复合位点, 造成载流子迁移中的复合损失, 从而使得短路电流出现下降的情况.

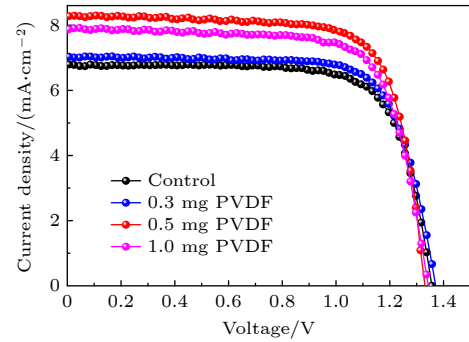

 图 11 PVDF 不同添加量所制备的 CsPbBr₃ PSCs 的 J - V 曲线图

 Fig. 11. J - V curves of CsPbBr₃ PSCs prepared with different amounts of PVDF.

 表 1 PVDF 不同添加量所制备的 CsPbBr₃ PSCs 的光伏参数

 Table 1. Photovoltaic parameters of CsPbBr₃ PSCs prepared with different amounts of PVDF.

器件薄膜类型	开路电压 V_{OC}/V	短路电流 $J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	光电转换效率 PCE/%	填充因子 FF/%
Control	1.34	6.77	6.81	75
0.3 mg PVDF	1.36	7.03	7.12	74
0.5 mg PVDF	1.31	8.26	8.17	76
1.0 mg PVDF	1.33	7.39	7.40	75

为证明测试结果的可重复性, 进行了大量的实验. 为保证实验结论的可靠性, 在每个条件下制备 26 个电池, 并绘制箱式图, 如图 12 所示. 经过 PVDF 处理器件的 PCE 提高主要是由于 J_{sc} 的提高, 与前文 J - V 曲线测试结果一致. 这表明以 PVDF 作为添加剂提高 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池性能可重复性高, 实验结果可靠.

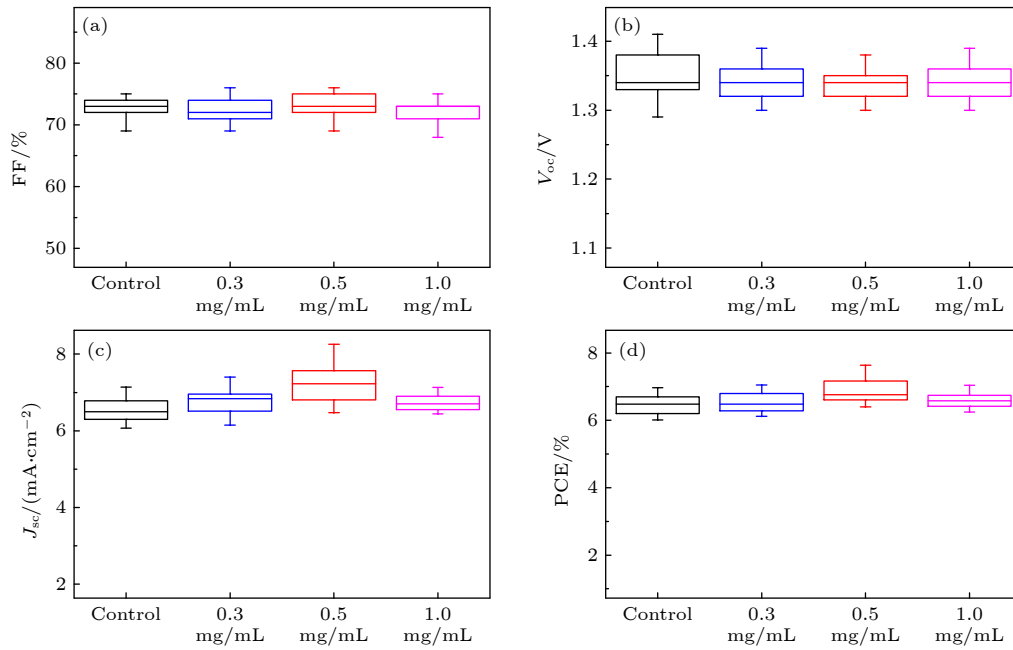


图 12 PVDF 不同添加量所制备的 CsPbBr₃-PSCs 的各特性的箱试图 (每组准备了 26 个电池装置) (a) FF; (b) V_{OC} ; (c) J_{sc} ; (d) PCE

Fig. 12. Box attempts of different characteristics for CsPbBr₃ PSCs prepared with different amounts of PVDF (26 cell devices were prepared for each group): (a) FF; (b) V_{OC} ; (c) J_{sc} ; (d) PCE.

迟滞效应是评估 PSCs 性能的一个重要指标, 迟滞越小表明钙钛矿薄膜具有较小的晶界和较少的缺陷, 同时优良的界面接触性能和较少的缺陷态有助于抑制器件的迟滞现象^[26,35,36]. 瞬态 V_{OC} 的响应速度可以表征迟滞效应的大小, 因此本文对基础器件和效率最高器件进行瞬态 V_{OC} 光响应测量, 结果如图 13 所示. 相比于基础器件, 添加 0.5 mg/mL PVDF 的电池器件响应速度明显增快, 第 1 个暗至亮的过渡, V_{OC} 达到稳态最大值所用时间仅有 1.2 s, 而基础器件需要大约 3.4 s. 这是由于 PVDF 的添加减少了晶界及缺陷态, 抑制了缺陷引起的非辐射

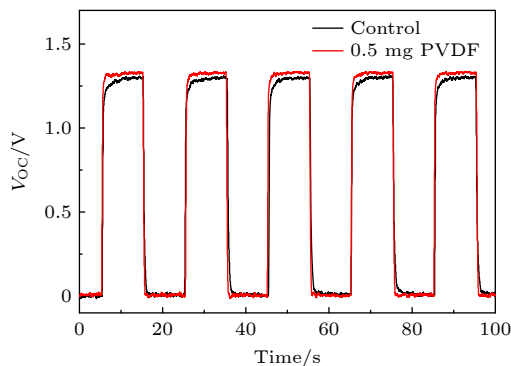


图 13 PVDF 不同添加量所制备的 CsPbBr₃ PSCs 的瞬态 V_{OC} 测量光谱

Fig. 13. Transient V_{OC} spectrogram of CsPbBr₃ PSCs prepared with different amounts of PVDF.

复合, 载流子传输速率增快, 从而产生更快的光响应, 这与前文的测试结果一致.

钙钛矿太阳能电池的空气稳定性对其产业化应用至关重要. 测量控制组与添加 0.5 mg/mL PVDF 的 CsPbBr₃-PSCs 的空气稳定性, 结果如图 14 所示. 用于测试的器件均未封装, 存储在约 20 °C, 相对湿度约 20% 的空气环境中. 测试结果表明, 添加 0.5 mg/mL PVDF 的 CsPbBr₃-PSCs 在大气环境中存储 1400 h 后仍保持 90% 以上的原始效率, 而未处理器件仅保持原始效率的 80%. 相比控制组器件, 引入 PVDF 后器件表现出更好

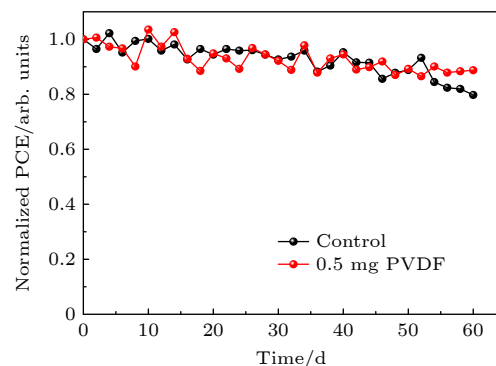


图 14 PVDF 不同添加量所制备的 CsPbBr₃-PSCs 在空气中的稳定性

Fig. 14. Stability of CsPbBr₃-PSCs prepared with different amounts of PVDF in air.

的稳定性,这可归因于 PVDF 的引入改善了晶体的结晶质量,薄膜较大的晶粒尺寸、较少的晶界和针孔可以改善器件在空气中的长期稳定性.

4 结 论

通过使用 PVDF 为添加剂,对全无机 CsPbBr₃ 薄膜生长过程进行优化,提高了器件的 PCE 及稳定性,并对其影响机理进行分析.研究发现,添加剂 PVDF 通过调整 PbBr₂ 薄膜的生长来改善 CsPbBr₃ 薄膜形貌及结晶质量,获得表面均匀致密、衬底覆盖率高、缺陷少、结晶性更好的 CsPbBr₃ 薄膜,从而提高其吸光率、载流子的迁移率,最终使器件获得更高的短路电流.且当加入 0.5 mg/mL PVDF 时,制备出最高 PCE 为 8.17% 的器件,并且未封装情况下,在空气中储存 1400 h 后,仍可保持原始效率的 90% 以上.

参考文献

- [1] Wang D, Li W J, Du Z B, Li G D, Sun W H, Wu J H, Lan Z 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 10579
- [2] Liu G C, Liu Z H, Wang L, Xie X Y 2021 *Chem. Phys.* **542** 111061
- [3] Jin I S, Park S H, Kim K S, Jung J W 2020 *J. Alloys Compd.* **847** 156512
- [4] Wan X J, Yu Z, Tian W M, Huang F Z, Jin S Y, Yang X C, Cheng Y B, Hagfeldt A, Sun L C 2020 *J. Energy Chem.* **46** 8
- [5] Fu Y J, Sun Y P, Tang H, Wang L Y, Yu H Z, Cao D R 2021 *Dye. Pigment.* **191** 109339
- [6] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [7] Huo X N, Wang K X, Yin R, Sun W W, Sun Y S, Gao Y K, You T T, Yin P G 2022 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **247** 111963
- [8] Zhu J W, He B L, Gong Z K, Ding Y, Zhang W Y, Li X K, Zong Z H, Chen H Y, Tang Q W 2020 *ChemSusChem* **13** 1834
- [9] Ma J J, Li Y H, Li J, Qin M C, Wu X, Lv Z Y, Hsu Y J, Lu X H, Wu Y C, Fang G J 2020 *Nano Energy* **75** 104933
- [10] Yu J X, Liu G X, Chen C M, Li Y, Xu M R, Wang T L, Zhao G, Zhang L 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 6326
- [11] Liu X Y, Liu Z Y, Tan X H, Ye H B, Sun B, Xi S, Shi T L, Tang Z R, Liao G L 2019 *J. Power Sources* **439** 227092
- [12] Su G D, He B L, Gong Z K, Ding Y, Duan J L, Zhao Y Y, Chen H Y, Tang Q W 2019 *Electrochim. Acta* **328** 135102
- [13] Duan J L, Zhao Y Y, He B L, Tang Q W 2018 *Angew. Chemie Int. Ed.* **130** 3787
- [14] Duan J L, Zhao Y Y, Yang X Y, Wang Y D, He B L, Tang Q W 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1802346
- [15] Wang K, Jin Z W, Liang L, Bian H, Bai D L, Wang H R, Zhang J R, Wang Q, Liu S Z 2018 *Nat. Commun.* **9** 4395
- [16] Lin Y H, Sakai N, Da P, Wu J, Sansom H C, Ramadan A J, Mahesh S, Liu J, Oliver R D J, Lim J, Aspitarte L, Sharma K, Madhu P K, Morales-Vilches A B, Nayak P K, Bai S, Gao F, Grovenor C R M, Johnston M B, Labram J G, Durrant J R, Ball J M, Wenger B, Stannowski B, Snaith H J 2020 *Science* **369** 96
- [17] Zhu H W, Liu Y H, Eickemeyer F T, Pan L F, Ren D, Ruiz-Preciado M A, Carlsen B, Yang B W, Dong X F, Wang Z W, Liu H L, Wang S R, Zakeeruddin S M, Hagfeldt A, Dar M I, Li X G, Grätzel M 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907757
- [18] Zhao Y P, Zhu P C, Wang M H, Huang S, Zhao Z P, Tan S, Han T H, Lee J W, Huang T Y, Wang R, Xue J J, Meng D, Huang Y, Marian J, Zhu J, Yang Y 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907769
- [19] Zheng H Y, Xu X X, Xu S D, Liu G Z, Chen S H, Zhang X X, Chen T W, Pan X 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 4441
- [20] Xiang W C, Chen Q, Wang Y Y, Liu M J, Huang F Z, Bu T L, Wang T S, Cheng Y B, Gong X, Zhong J, Liu P, Yao X, Zhao X J 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 5486
- [21] Chen C, Wang X, Li Z P, Du X F, Shao Z P, Sun X H, Liu D C, Gao C Y, Hao L Z, Zhao Q Q, Zhang B Q, Cui G L, Pang S P 2022 *Angew. Chemie Int. Ed.* **61** e202113932
- [22] Chang C Y, Chu C Y, Huang Y C, Huang C W, Chang S Y, Chen C A, Chao C Y, Su W F 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 4955
- [23] Qi Y, Qu J, Moore J, Gollinger K, Shrestha N, Zhao Y, Pradhan N, Tang J, Dai Q 2022 *Org. Electron.* **104** 106487
- [24] Bi D Q, Yi C Y, Luo J S, Décoppet J D, Zhang F, Zakeeruddin S M, Li X, Hagfeldt A, Grätzel M 2016 *Nat. Energy* **1** 317
- [25] Santhosh N, Daniel R I, Acchutharaman K R, Pandian M S, Ramasamy P 2022 *Mater. Today Commun.* **31** 103446
- [26] Zheng H Y, Liu G Z, Wu W W, Xu H F, Pan X 2021 *J. Energy Chem.* **57** 593
- [27] Cao X B, Zhang G S, Jiang L, Cai Y F, Wang Y, He X, Zeng Q G, Chen J Z, Jia Y, Wei J Q 2021 *Green Chem.* **23** 2104
- [28] Gao B, Meng J 2020 *Sol. Energy* **211** 1223
- [29] Paek S, Schouwink P, Athanasopoulou E N, Cho K T, Grancini G, Lee Y, Zhang Y, Stellacci F, Nazeeruddin M K, Gao P 2017 *Chem. Mater.* **29** 3490
- [30] Zhang Y, Zhuang X H, Zhou K, Cai C, Hu Z Y, Zhang J, Zhu Y J 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 9037
- [31] Chu Z D, Yang M J, Schulz P, Wu D, Ma X, Seifert E, Sun L Y, Li X Q, Zhu K, Lai K J 2017 *Nat. Commun.* **8** 2230
- [32] Lau C F J, Deng X F, Zheng J H, Kim J C, Zhang Z L, Zhang M, Bing J M, Wilkinson B, Hu L, Patterson R, Huang S J, Ho-Baillie A 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 5580
- [33] Luo J S, Jia C Y, Wan Z Q, Han F, Zhao B W, Wang R L 2017 *J. Power Sources* **342** 886
- [34] Liu Z, Shi T, Tang Z, Sun B, Liao G 2016 *Nanoscale* **8** 7017
- [35] Chen H, Liu T, Zhou P, Li S, Ren J, He H C, Wang J S, Wang N, Guo S J 2020 *Adv. Mater.* **32** 1905661
- [36] Zhang P, Cao F R, Tian W, Li L 2022 *Sci. China Mater.* **65** 321

Improvement of performance of CsPbBr₃ perovskite solar cells by polyvinylidene fluoride additive^{*}

Yang Mei-Li Zou Li Cheng Jia-Jie Wang Jia-Ming Jiang Yu-Fan
Hao Hui-Ying Xing Jie Liu Hao Fan Zhen-Jun Dong Jing-Jing[†]

(School of Science, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

(Received 19 April 2023; revised manuscript received 14 June 2023)

Abstract

Recently, the power conversion efficiency (PCE) of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells has been enhanced rapidly from 3.8% to 25.8%, which is a top research topic in the field of photovoltaic power generation. However, the preparation of the hybrid perovskite solar cells has high environmental requirements, and the absorber layer is easily caused by the environmental influence and decomposition, resulting in the degradation of device performance. The all-inorganic CsPbBr₃ perovskite material has good stability, can be prepared directly in air, and is more economical, showing great potential applications. However, the PCE of all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells is not high, and at this stage, there is still much room for exploring high-quality controllable preparation of CsPbBr₃ films. In this paper, we aim to prepare efficient and stable CsPbBr₃ perovskite solar cells with additive engineering.

Polymer is one of the most effective additives in perovskite solar cells. The use of polymer additive in perovskite layer can improve the shape-form, structure, and band gap of the film, thus improving the quality of perovskite film. Polyvinylidene fluoride (PVDF) is a cheap polymer with hydrophobic F ions and long flexible polymer chains, and can be used to prepare efficient and stable perovskite solar cells.

In this paper, CsPbBr₃ perovskite films are prepared by multi-part spin-coating method. PVDF with enriched hydrophobic F is added into the PbBr₂ precursor solution as an additive to adjust the crystalline quality of the perovskite film, and the effects of PVDF on the growth process and device performance of the perovskite film are systematically studied. The results show that the PVDF can be used as a template to promote the growth of perovskite crystals, improve the crystal structure and film shape, thus reducing the defect density and charge recombination, and increasing the PCE of the device to 8.17%. The original efficiency of more than 90% can be maintained after 1400 h of storage under unencapsulated condition. Finally, high-efficiency, stable and low-cost CsPbBr₃ perovskite solar cells are obtained, which is important in further expanding the optimized design ideas of CsPbBr₃ perovskite solar cells. The PVDF can form hydrogen bonds with perovskite or interact with lead ions to improve the structural stability of perovskite, and the F ions in PVDF can improve the moisture stability of perovskite layers.

Keywords: CsPbBr₃, polyvinylidene fluoride, additive, perovskite solar cells

PACS: 81.05.-t, 81.15.-z, 84.60.Jt

DOI: 10.7498/aps.72.20230636

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11404293) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 2652019121).

[†] Corresponding author. E-mail: jjdong@cugb.edu.cn



聚偏氟乙烯添加剂提高CsPbBr₃钙钛矿太阳能电池性能

羊美丽 邹丽 程佳杰 王佳明 江钰帆 郝会颖 邢杰 刘昊 樊振军 董敬敬

Improvement of performance of CsPbBr₃ perovskite solar cells by polyvinylidene fluoride additive

Yang Mei-Li Zou Li Cheng Jia-Jie Wang Jia-Ming Jiang Yu-Fan Hao Hui-Ying Xing Jie Liu Hao
Fan Zhen-Jun Dong Jing-Jing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 168101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230636

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230636>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

采用PEABr添加剂获得高效且稳定的碳基CsPbBr₃太阳能电池

Efficient and stable carbon-based CsPbBr₃ solar cells added with PEABr additive

物理学报. 2022, 71(2): 028101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211344>

钙钛矿太阳能电池中缺陷及其钝化策略研究进展

Progress of defect and defect passivation in perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(16): 166801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220359>

醋酸纤维素提高CsPbIBr₂无机钙钛矿薄膜质量及其太阳能电池光电性能

Enhancing quality of CsPbIBr₂ inorganic perovskite via cellulose acetate addition for high-performance perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(1): 018802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211074>

氧化镍在倒置平面钙钛矿太阳能电池中的应用进展

Research progress of inverted planar perovskite solar cells based on nickel oxide as hole transport layer

物理学报. 2021, 70(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201896>

钙钛矿太阳能电池研究进展: 空间电势与光电转换机制

Recent advances in perovskite solar cells: Space potential and optoelectronic conversion mechanism

物理学报. 2019, 68(15): 158401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190569>

氧化锌纳米棒形貌控制及其在钙钛矿太阳能电池中作为电子传输层的应用

Morphology control of zinc oxide nanorods and its application as an electron transport layer in perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200555>